

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-072496

(43)Date of publication of application : 21.03.2001

---

(51)Int.Cl. C30B 29/16  
H01F 10/12

---

(21)Application number : 11-247959 (71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY  
CORP

(22)Date of filing : 01.09.1999 (72)Inventor : YOSHIDA HIROSHI  
SATO KAZUNORI

---

## (54) FERROMAGNETIC P-TYPE SINGLE CRYSTAL OF ZINC OXIDE AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a stable p-type single crystal having high ferromagnetic critical temperature by doping a p-type dopant to ZnO with a doped transition metal element Mn.

**SOLUTION:** This ferromagnetic p-type single crystal simultaneously contains a p-type dopant and an n-type dopant. The p-type dopant is C, N or an oxide thereof and the n-type dopant is B, Al, In, Ga, Zn, H and an oxide thereof. The single crystal is produced by simultaneously supplying the atomic p-type dopant and the atomic Mn to a substrate so as to be accumulated thereon when growing a single crystal zinc oxide thin film on the substrate by supplying an atomic gas from a Zn or Zn oxide solid source, and an activated oxygen to the substrate for a semiconductor in a thin film forming method. The concentration of the p-type dopant is regulated so as to be larger than the concentration of the n-type dopant. When doping the n-type dopant and the p-type dopant in a ration of 1:2, ZnO can be doped with the dopant in a high concentration of about  $10^{19}$ – $10^{21}$  cm<sup>-3</sup>.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-72496

(P2001-72496A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 3 0 B 29/16		C 3 0 B 29/16	4 G 0 7 7
H 0 1 F 10/12		H 0 1 F 10/12	5 E 0 4 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-247959

(22) 出願日 平成11年9月1日 (1999.9.1)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 吉田 博

兵庫県川西市大和東2-82-4

(72) 発明者 佐藤 和則

大阪府箕面市牧落5-2-36第一福和荘A-12

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

Fターム(参考) 4G077 AA03 AB05 BB07 DA01 DB01

EB01 EB02

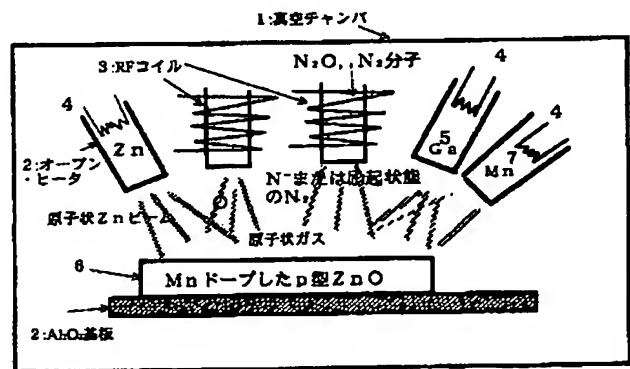
5E049 AB09 AB10 BA22 BA23

(54) 【発明の名称】 強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 強磁性転移温度の高い単結晶 ZnO 薄膜の合成。

【構成】 遷移金属元素 Mn と p 型ドーパントを含有している強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛および遷移金属元素 Mn と n 型ドーパントと p 型ドーパントを含有している強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛。本発明の単結晶酸化亜鉛を、既に実現している n 型および p 型の透明電極 ZnO や光ファイバーと組み合わせることにより量子コンピュータや大容量光磁気記録、また可視光から紫外光領域にわたる光エレクトロニクス材料として高性能な情報通信、量子コンピュータへの応用が可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】遷移金属元素 Mn と p 型ドーパントを含有している強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛。

【請求項 2】遷移金属元素 Mn と n 型ドーパントと p 型ドーパントを含有している強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛。

【請求項 3】Zn 固体ソースまたは Zn 酸化物固体ソースからの原子状ガス、活性化した酸素を半導体基板上に供給して、単結晶酸化亜鉛薄膜を基板上に成長させる際に、原子状 p 型ドーパントと原子状 Mn を同時に基板上に供給することを特徴とする請求項 1 記載の強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛を製造する方法。

【請求項 4】請求項 3 記載の方法において、p 型ドーパントの濃度が n 型ドーパントの濃度よりも大きくなるように n 型ドーパントをドーピングすることを特徴とする請求項 2 記載の強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛を製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Mn をドーブした強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛 (ZnO) およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】酸化亜鉛は、半導性、光導電性、圧電性等を有し、圧電体材料やオプトエレクトロニクス材料への適用のための透明性と結晶軸配向性を有する酸化亜鉛をスパッタリング法や CVD 法で製造する方法が知られている (特開平 5-254991 号公報)。また、原料酸化亜鉛にドーピング物質をドーピングして導電性または絶縁性透明酸化亜鉛を製造する方法も公知である (特開平 5-70286 号公報)。さらに、酸化亜鉛を主成分とする単結晶からなる圧電性半導体を製造する方法として水熱法が知られている (特開平 6-279192 号公報、特開平 6-279193 号公報等)。しかし、酸化亜鉛について、強磁性状態の実現の報告はこれまでにみられない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】強磁性転移温度の高い Mn をドーブした単結晶 ZnO 薄膜が合成できれば、大量情報の伝達に必要な光アイソレータや高密度磁気記録が可能になり、将来の大量情報伝達に必要な電子材料を作成することができる。また、ZnO のバンドギャップは 3.3 eV と大きく、光を通す強磁性体の作製が可能になり、コヒーレントなスピン状態を利用した光量子コンピュータなどの光デバイス作製技術の大きな発展が期待される。

【0004】ZnO に Mn をドーブして、高い強磁性転移温度をもつ強磁性状態を実現するためには、ワイドギャップ半導体である ZnO にドーブした Mn のスピンを強磁性的に揃えるための相互作用となるホール (p 型キャリア) を高濃度にドーブする必要がある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決するために p 型ドーパントを単独または p 型ドーパントと n 型ドーパントを同時にドーピングすることによる新しい価電子制御法を開発し、ZnO にドーブした Mn のスピンを高濃度にドーブしたホールの遍歴的な運動エネルギーによるエネルギー利得により、強磁性的に揃えることに成功した。

【0006】すなわち、本発明は、強磁性の担い手である遷移金属元素である Mn と p 型ドーパント (ホール) を含有している強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛 (ZnO) である

【0007】Mn をドーブした ZnO に p 型ドーパントがドーブされていると遍歴的なホールによる運動エネルギーの低下により、反強磁性や常磁性状態よりも強磁性状態を安定化させる原理により、安定で強磁性臨界温度の高い p 型単結晶酸化亜鉛が得られる。

【0008】さらに本発明は、強磁性の担い手である遷移金属元素である Mn と p 型ドーパント (ホール) を含有している p 型の強磁性単結晶 ZnO において、Mn 間の磁氣的相互作用を強磁性体化するため、p 型化を実現し大量の遍歴的ホールを増大させるため、n 型ドーパントと p 型ドーパントを同時に含有して強磁性 p 型単結晶 ZnO である。

【0009】p 型ドーパントは、C、N、またはこれらの酸化物 (例えば、CO<sub>2</sub>、CO、N<sub>2</sub>O、NO、NO<sub>2</sub>) の群から選択される 1 種または 2 種以上であり、n 型ドーパントは、B、Al、In、Ga、Zn、または H、およびこれらの酸化物 (例えば、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO) の群から選択される 1 種または 2 種以上とすることができる。

【0010】Mn は ZnO に全率固溶するので、本発明の強磁性 p 型単結晶 ZnO に含有される Mn 濃度は、1 ~ 99 モル% とすることができる。

【0011】本発明の強磁性 p 型単結晶 ZnO は、ホール濃度が  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以上であり、低抵抗 ( $1 \Omega \cdot \text{cm}$  以下) 単結晶 ZnO である。ホール濃度が高濃度になることにより、ドーブしたホールが Mn イオン間を遍歴し、ホールの運動エネルギーの低下により強磁性状態がより安定化され、Mn イオン間に強磁性的な相互作用を誘起する。

【0012】本発明の強磁性 p 型単結晶 ZnO は、強磁性転移臨界温度が 150 K 以上である。Mn を ZnO にドーブする際、ウルツァイト構造を保ちつつ、Mn はイオン半径の大きさが近い Zn 位置を置換し、Zn<sup>2+</sup> が Mn<sup>2+</sup> に置換され、Mn は電子スピン  $S = 5/2$  をもつ高スピン状態となり、Mn 濃度を調整することにより強磁性的なスピン間相互作用を制御することができる。

【0013】強磁性転移温度は、Mn 濃度およびホール濃度の増加とともに増大するので、単結晶 ZnO 中の Mn

n 濃度およびホール濃度を調整することにより、Mn 濃度とドーピングしたホール濃度により低温から高温まで目的にあわせて自在に強磁性転移温度を変えることが可能である。

【0014】また、本発明は、MOCVD 法や MBE 法などを用いた薄膜形成法において、Zn 固体ソースまたは Zn 酸化物固体ソースからの原子状ガス、活性化した酸素を半導体基板上に供給して、単結晶酸化亜鉛薄膜を基板上に成長させる際に、原子状 p 型ドーパントと原子状 Mn を同時に基板上に供給して、低温で積もらせることにより上記の強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛を製造する方法である。

【0015】Zn 固体ソースまたは Zn 酸化物固体ソースとしては純亜鉛粉末、ZnO 焼結体などを使用できる。

【0016】基板温度は、300℃～800℃が好ましい。300℃より低いと薄膜成長速度が極端に遅くなり、実用化に向かない。800℃より高いと酸素抜けが激しくなり、欠陥が多くなるため、結晶性が悪くなるとともにドーピング効果が弱くなる。基板としては、シリコン単結晶基板、SiC を形成したシリコン単結晶基板、サファイア単結晶基板などを使用できる。基板としては ZnO と同じ結晶構造、ZnO の格子定数とほとんど相違がないものが好ましい。これらの基板の間では、優劣の大きな相違はない。また、基板と薄膜との間にそれぞれの格子定数の中間の格子定数を有する酸化クロムや酸化チタンなどの層を介在させて結晶格子の不整合性を緩和してもよい。

【0017】さらに、本発明は、上記の製造方法において、強磁性を生ぜしめるために p 型ドーパントの濃度が n 型ドーパントの濃度よりも大きくなるように、例えば、仕込み量における調整とその原子ガス圧の調整により n 型ドーパントをドーピングすることを特徴とする強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛を製造する方法である。

【0018】上記の製造方法において、単結晶酸化亜鉛中の Mn 濃度および p 型ドーパント濃度（ホール濃度）を調整することにより、酸化亜鉛の強磁性転移温度を調整することができる。強磁性臨界温度は、Mn 濃度の増大とともに増加し、またドーピングしたホール濃度の増大とともに増加する。従って、Mn 濃度とホール濃度との二つの調整可能なパラメータにより強磁性転移温度を目的にあわせて調整することができる。

【0019】p 型ドーパント、n 型ドーパント、またはこれらの酸化物、Mn または Mn 酸化物をドーピングする際、電子線によって電子励起して原子状にするために、ラジオ波、レーザー、X 線、または電子線を用いることができる。

【0020】ZnO は、バンドギャップが 3.3 eV と大きい透明材料であり、しかも励起子寿命が GaN などよりも長く、紫外・青色レーザーや紫外・青色発光素子

の材料として注目されている。しかしながら、低抵抗の p 型 ZnO を作成することが低抵抗の n 型と比較して単極性のため困難であった。

【0021】本発明では、例えば、n 型のドーパントである Ga, Al, In と p 型のドーパントである N を 1:2 の割合で同時ドーピングすることにより、N 単独では  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  程度しかドーピングできない ZnO を  $10^{19} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  程度まで高濃度ドーピングできる。これらの遍歴的なホールの運動エネルギーによりドーピングした Mn の強磁性状態を基底状態に変え、強磁性状態をより安定化することができる。

【0022】

【作用】ZnO 中にドーピングした Mn の電子スピンは  $S = 5/2$  であり、 $\text{Mn}^{2+} (d5)$  の交換分裂 ( $\sim 3 \text{ eV}$ ) は、結晶場分裂 ( $\sim 0.8 \text{ eV}$ ) よりも大きく、高スピン状態が実現している。これらの系にホールをドーピングすると、強磁性状態ではドーピングしたホールが Mn 間をスピンを反転することなく結晶の中を遍歴し運動エネルギーの低下により強磁性状態が反強磁性状態よりも安定化する。

【0023】反強磁性状態ではドーピングしたホールが結晶の中を遍歴するためにはスピンを反転しなければならず、スピンの反転に必要なエネルギーが大きく、交換相互作用による大きなエネルギーの増加が生じるため、遍歴的なホールのドーピングにより Mn の強磁性状態の方が反強磁性や常磁性状態よりも安定化させるための電子論的機構を提供する。

【0024】

【実施例】以下、MBE 法により基板上に強磁性 p 型単結晶 ZnO 薄膜を形成する方法を実施例に基づいてさらに詳しく説明する。

実施例 1

図 1 に示すように、真空度  $10^{-8} \text{ Torr}$  に維持された真空チャンバ 1 内に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板 2 を設置し、この基板 2 に Zn の原子状ガスと O の原子状ガスを供給し、ZnO 薄膜を基板 2 上に作製した。Zn、Mn としては、純度 99.99999% の固体ソースをヒータ加熱によって原子状にしたものを用いた。また、O と N は、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  O（または  $\text{N}_2$ ）を RF ラジカルセルにより活性化した純度 99.99999% の原子状ガスをを用いた。p 型アクセプターとなる N は、RF (13.56 MHz) 励起型ラジカルビーム源によって発生させた窒素ラジカルであり、Ga、Mn は、分子ガスにマイクロ波領域の電磁波を照射したり、また、単体セルを高温で原子状にしたものを用いた。図 1 には、そのための RF（高周波）コイル 3、ヒータ 4、単体セル（Ga 源）5、単体セル（Mn 源）7 を示している。成膜中に、この基板 2 に向けて、n 型ドーパントである Ga を分圧  $10^{-7} \text{ Torr}$  で、さらに p 型ドーパントである原子状 N を分圧  $5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$  で、また原子状 Mn を  $10^{-7}$

(4)

特開 2001-72496

5

Torrで、同時に基板2上に流しながら、350℃、400℃、450℃、600℃、750℃でMnドーブ強磁性p型単結晶ZnO薄膜6を結晶成長させた。

【0025】各結晶成長温度で得られた強磁性p型単結晶ZnO薄膜に対して、ホール濃度測定、SIMSによ\*

6

\*るMn濃度測定、また強磁性転移温度をSQUIDおよび帯磁率の測定で決定した結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

基板温度 (℃)	アクセプター濃度 ( $\text{cm}^{-3}$ ) Ga, Nの同時ドーピング	Mn濃度 (モル%)	強磁性転移温度 (K)
350	$4 \times 10^{18}$	5.2	150
400	$5 \times 10^{18}$	8.0	289
450	$6 \times 10^{19}$	12.4	389
600	$8 \times 10^{20}$	25.3	520
750	$8 \times 10^{21}$	34.5	780

【0027】表1に示される強磁性転移温度のMn濃度、アクセプター濃度、基板温度に対する依存性からわかるように、Mn濃度とp型キャリア（ホール）濃度の高い方が強磁性転移温度（度K）は高く、Mn間の強磁性的相互作用はホール濃度により増大し、Mnスピンの強磁性的相互作用もMn濃度の増加に従って増大することがわかる。

【0028】図2に、Mnを高濃度にドーブした強磁性p型単結晶ZnOの電子状態密度を示す。多数派スピンの交換分裂は約3eVであり、結晶場分裂は約0.8eVとなり、高スピン状態（ $S=5/2$ ）が実現し、Mn位置における局在磁気モーメントはMn原子あたり4.8ボーア・マグネトン（ $\mu_B$ ）となっている。

【0029】

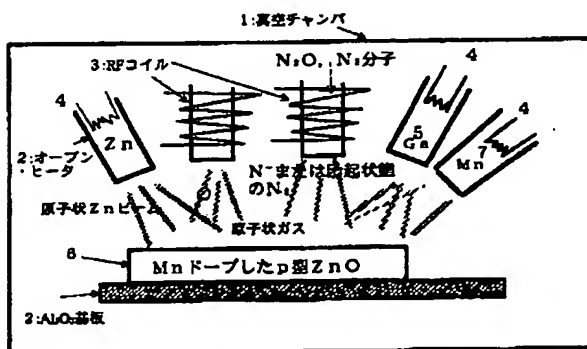
※【発明の効果】以上、説明したように、本発明のMnとp型ドーパント（ホール）を含有している新規な強磁性p型単結晶ZnO（酸化亜鉛）は、既の実現しているn型およびp型の透明電極ZnOや光ファイバーと組み合わせることにより量子コンピュータや大容量光磁気記録、また可視光から紫外光領域にわたる光エレクトロニクス材料として高性能な情報通信、量子コンピュータへの応用が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】Mnドーブした強磁性p型単結晶ZnOをMBE法により製造する装置の概略構成を示す側面図である。

【図2】遷移金属元素Mn、ドナー元素Ga、アクセプター元素Nを同時ドーピングした強磁性p型ZnOの電子状態密度を示すグラフである。

【図1】



【図2】

